

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-258638

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)10月26日

B 01 J 13/00

A-8317-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 水中油型エマルジョンの製造方法

⑯ 特 願 昭62-94640

⑰ 出 願 昭62(1987)4月17日

⑱ 発明者	樹 下 基 孝	東京都墨田区本所1丁目3番7号	ライオン株式会社内
⑲ 発明者	田 中 秀 夫	東京都墨田区本所1丁目3番7号	ライオン株式会社内
⑳ 発明者	小 西 詔 二	東京都墨田区本所1丁目3番7号	ライオン株式会社内
㉑ 出 願 人	ライオン株式会社	東京都墨田区本所1丁目3番7号	
㉒ 代 理 人	弁理士 小島 隆司		

明 細 書

1. 発明の名称

水中油型エマルジョンの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 非イオン界面活性剤を油相成分量に対し重量比で0.01以上の割合で使用すると共に、1～3価アルコールを油相成分と非イオン界面活性剤との合計量に対し重量比で0.05以上の割合で使用し、前記非イオン界面活性剤を油相及び/又は1～3価アルコールに配合した後、この油相に1～3価アルコールを添加して油中1～3価アルコール型エマルジョンを調製し、次いでこの油中1～3価アルコール型エマルジョンに水を添加して転相させることにより水中油型エマルジョンを得ることを特徴とする水中油型エマルジョンの製造方法。

2. 非イオン界面活性剤を油相成分量に対し重量比で0.01～0.5の割合で使用すると共に、1～3価アルコールを油相成分と非イオン界面活

性剤との合計量に対し重量比で0.05～1.5の割合で使用する特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、水中油型エマルジョンの製造方法に関し、更に詳細には極めて微細かつ均一な粒子径のエマルジョン粒子を形成し得、安定性に優れた水中油型エマルジョンを製造する方法に関する。
従来の技術及び発明が解決しようとする問題点

周知のように、水中油型エマルジョンの製造方法としては

① 乳化剤を水相に溶解し、この水相に油相を添加する方法 (Agent-in-Water法)

② 乳化剤を油相に溶解し、この油相を水相に添加する方法 (Agent-in-Oil法)

③ 乳化剤を油相に溶解し、この油相に水相を少量ずつ加えてまず油中水型エマルジョンを調製した後、更に水相を加えて水中油型に転相させる方法 (転相法)

等がある。

しかし、これら製造方法では微細かつ均一な粒子径のエマルジョン粒子が得難い上、水相と油相とを乳化する際にホモジナイザーなどで強い機械的剪断力を加える必要があり、操作が面倒である。

また、最近、水中油型エマルジョンの特殊な製造方法として、まず第1段階で乳化剤と油相及び多価アルコールとから多価アルコール中油型エマルジョンを調製し、次いで第2段階としてこのエマルジョンに水を加え、希釈して水中油型エマルジョンを製造する方法が、特公昭57-29213号、特開昭57-7234号及び7235号等に提案されている。

しかし、この製造方法は非常に微細で均一な粒子径のエマルジョン粒子を得る上でなお十分でなく、しかもこの方法は第1段階で多価アルコール中油型エマルジョンを得るために必要以上に多量の多価アルコールを使用しなければならず、経済的に不利である。

更に近年、より一層微細かつ均一な粒子径のエ

～3価アルコールを重量比で0.05以上、特に0.05～1.5の割合で使用し、油相中に1～3価アルコールの微滴を分散させて油中1～3価アルコール型エマルジョンを形成させ、連続相である油相を薄膜化すること、次いで、第2段階として上記油中1～3価アルコール型エマルジョンに水を添加して転相させることにより、第1段階で薄膜化した油相が容易に微細化して極めて微細かつ均一な粒子径の水中油型エマルジョン粒子が得られる上、第2段階の転相時に乳化剤の非イオン界面活性剤が油-水界面へ集中的に配向して界面張力がより低下するので、非イオン界面活性剤の添加量が少量でも、また、界面張力低下能の小さい非イオン界面活性剤を使用しても、低エネルギーの機械的剪断力で容易に乳化し得ること、従って、上述のように第1段階で油中1～3価アルコール型エマルジョンを調製し、第2段階でこの油中1～3価アルコール型エマルジョンを転相させることにより、極めて微細かつ均一な粒子径のエマルジョン粒子を形成し得、安定性に優れた水

マルジョン粒子を有し、安定性に優れた水中油型エマルジョンが化粧品製造などの分野で要望されており、従って、かかる水中油型エマルジョンを容易かつ経済的に製造し得る新規な製造方法の開発が望まれる。

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、極めて微細かつ均一な粒子径のエマルジョン粒子を形成し、安定性に優れた水中油型エマルジョンを簡単に効率よく、しかも確実に製造する方法を提供することを目的とする。

問題点を解決するための手段及び作用

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、まず第1段階として油相及び／又は1～3価アルコールに非イオン界面活性剤を配合した後、該油相中に該1～3価アルコールを添加して油中1～3価アルコール型エマルジョンを調製すること、この場合油相成分量に対して非イオン界面活性剤を重量比で0.01以上、特に0.01～0.5の割合で使用し、かつ油相成分量と非イオン界面活性剤量との合計量に対して1

水中油型エマルジョンを容易かつ経済的に製造することができることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

従って、本発明は、非イオン界面活性剤を油相成分量に対し重量比で0.01以上の割合で使用すると共に、1～3価アルコールを油相成分と非イオン界面活性剤との合計量に対し重量比で0.05以上の割合で使用し、前記非イオン界面活性剤を油相及び／又は1～3価アルコールに配合した後、この油相に1～3価アルコールを添加して油中1～3価アルコール型エマルジョンを調製し、次いでこの油中1～3価アルコール型エマルジョンに水を添加して転相させることにより水中油型エマルジョンを得ることを特徴とする水中油型エマルジョンの製造方法を提供する。

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明の水中油型エマルジョンの製造方法は、上述したようにまず第1段階として油相及び／又は1～3価アルコールに非イオン界面活性剤を添加した後、該油相中に該1～3価アルコールを添

加して油中1～3価アルコール型エマルジョンを調製する。本発明においては、このように第1段階で油中1～3価アルコール型エマルジョンを調製することにより、連続相である油相が1～3価アルコールの微滴表面で疎膜化し、次の第2段階の転相時に油相が容易に微粒化する。

ここで、油相成分としては、例えばジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン等のシリコン油、流動パラフィン、スクワラン、パラフィンワックス等の炭化水素油、イソプロピルパルミテート、セチルパルミテート等のエステル油、セチルアルコール、ステアリルアルコール、セトステアリルアルコール、ベヘニルアルコール等の高級アルコールなどを挙げることができる。これらの1種又は2種以上を組合せて使用することができる。なお、本発明の製造方法によれば油相成分が容易に微粒化するので、通常微粒化させることが難しいシリコン油から極性油に至るまでほとんどすべての油分を使用す

水溶性であることが好ましく、特に界面活性剤の親水性と親油性のつり合いを表わすHLB値が7以上の親水性非イオン界面活性剤が好適に使用される。具体的にはポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油等が例示される。これら非イオン界面活性剤は、1種を単独で又は2種以上を組合せて油相及び／又は1～3価アルコールに添加しても良く、また油相及び1～3価アルコールに非イオン界面活性剤を添加する場合、各々に添加する非イオン界面活性剤は同一でも異なったものでも差支えない。なお、非イオン界面活性剤を油相及び1～3価アルコールに添加する場合、その添加比は特に限定されないが、非イオン界面活性剤を重量比で油相添加量：1～3価アルコール添加量＝0.2～0.8：0.8～0.2となるように添加することが好ましい。

本発明においては、上述したようにまず上記油

ることができる。

また、必要に応じ、油相成分中に使用目的に適した香料、防腐剤等の油溶性のその他の成分を配合することは何ら差支えなく、防腐剤として具体的には、パラオキシ安息香酸メチル、パラオキシ安息香酸ブチル、ソルビン酸等を挙げることができる。

また、1～3価アルコールとしては、分子中に1～3個の水酸基を有するアルコールであれば特に制限はなく、例示すると、メタノール、エタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、グリセリン等が挙げられ、これらを単独であるいは2種以上を併用して使用することができる。

本発明においては、上記油相及び／又は1～3価アルコールに非イオン界面活性剤を添加するものである。

ここで、本発明に用いる非イオン界面活性剤は

相及び／又は1～3価アルコールに非イオン界面活性剤を添加し、次いで該油相中に該1～3価アルコールを添加して油中1～3価アルコール型エマルジョンを調製するものであるが、この場合、油相成分量に対して非イオン界面活性剤を重量比で0.01以上、好ましくは0.01～0.5、より好ましくは0.05～0.2の割合で使用すると共に、油相成分量と非イオン界面活性剤使用量との合計量に対して1～3価アルコールを重量比で0.05以上、好ましくは0.05～1.5、より好ましくは0.1～1の割合で使用する。ここで、非イオン界面活性剤を上記割合を外れて油相及び／又は1～3価アルコールへ添加したり、また1～3価アルコールを上記割合を外れて油相へ添加する場合、下限より少ない割合では極めて微細かつ均一な粒子径のエマルジョン粒子が得られず、安定な油中1～3価アルコール型エマルジョンを製造することができないので、本発明の目的を達成し得ない。なお、非イオン界面活性剤や1～3価アルコールを多量に添加すると、極めて

微細かつ均一な粒子径のエマルジョン粒子を得ることはできるが、必要以上に添加することになるため経済的に好ましくない。

また、油相中に1～3価アルコールを添加して油中1～3価アルコール型エマルジョンを調製する際の諸条件は適宜選択されるが、油相温度を20～60℃程度とし、攪拌下で1～3価アルコールを徐々に添加することにより、容易に油中1～3価アルコール型エマルジョンを調製することができる。

更に、油中1～3価アルコール型エマルジョン中に少量の水分が含まれていても何ら問題はないが、好ましくは油中1～3価アルコール型エマルジョン中の水分含有率を10重量%以下とすることで、安定な油中1～3価アルコール型エマルジョンを得ることができる。

次いで、本発明の製造方法においては、上記第1段階で得られた油中1～3価アルコール型エマルジョンに水を添加して転相させ、水中油型エマルジョンを得るものであり、これにより転相時に

乳化剤の非イオン界面活性剤が油-水界面へ集中的に配向し、界面張力がより低下するので、低エネルギーの機械的剪断力で容易に乳化して水中油型エマルジョンを得ることができる。

ここで、水の添加方法や添加条件に何ら制限はなく、例えば油中1～3価アルコール型エマルジョンに低エネルギーの機械的剪断力による攪拌下、10～60℃程度のイオン交換水をエマルジョンが十分転相するまで徐々に添加することにより、容易に本発明の目的とする水中油型エマルジョンを得ることができる。

発明の効果

以上説明したように、本発明の製造方法によれば、極めて微細かつ均一な粒子径のエマルジョン粒子を形成し得、安定性に優れた水中油型エマルジョンを低エネルギーの機械的剪断力で容易にかつ経済的に製造することができる。

また、本発明の製造方法は、非イオン界面活性剤の添加量や界面張力低下能が小さくても、また通常微細化し難い油を使用しても安定性に優れた

水中油型エマルジョンを製造することができるので、化粧品、食料品、医薬品、塗料など幅広い分野で利用することができる。

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、以下の例において%はいずれも重量%を示す。

〔実施例1〕

プロピレングリコール2%にポリオキシエチレン(10モル)オレイルエーテル0.3%を溶解し、プロピレングリコール相を調製した。

一方、ジメチルポリシロキサン1.0%、メチルフェニルポリシロキサン2.0%、セチルアルコール0.5%、ポリオキシエチレン(20モル)硬化ヒマシ油0.5%を混合し、50℃で溶解後、適量の香料と防腐剤を添加して油相を調製した。

25℃に調節した油相に攪拌下で徐々に上記プロピレングリコール相を添加し、半透明なプロピレングリコール/油型エマルジョンを調製した。次いで、このエマルジョン溶液に攪拌下で徐々に

25℃のイオン交換水を添加し、転相させて水中油型エマルジョンを得た。

得られたエマルジョンの粒子径を遠心式自動粒度分布測定装置CAPA-500(堀場製作所株式会社製)にて測定したところ、平均粒子径0.5μであり、その粒径分布は0.3～0.8μと極めて微細かつ均一なエマルジョンであった。

また、このエマルジョンをサンプルビンに入れた後、45℃の恒温槽に保存し、エマルジョンの油-水分離状態を観察して保存安定性(乳化安定性)を評価したところ、45℃の最も厳しい保存状態で30日間放置しても全く変化せず、安定であることが確認された。

〔比較例1〕

イオン交換水にプロピレングリコール2%とポリオキシエチレン(10モル)オレイルエーテル0.3%を溶解して25℃の水相を調製し、この水相に実施例1と同様の25℃の油相を攪拌下で徐々に添加して一般的な乳化方法で水中油型エマルジョンを得た。

得られたエマルジョンの粒子径及び保存安定性を実施例1と同様に測定、評価したところ、平均粒子径 3μ 、粒度分布 $0.5\sim 6\mu$ であり、実施例1と比較して粒子径が大きく、かつ分布も広い上、 45°C の保存条件ではわずか2日間で分離現象が見られた。

〔比較例2〕

実施例1と同様の油相に攪拌下で徐々に比較例1と同様の水相を添加して転相させ、転相法で水中油型エマルジョンを得た。

得られたエマルジョンは平均粒子径 1.7μ 、粒度分布は $0.3\sim 4\mu$ であり、実施例1と比較して粒子径が大きく、かつ粒度分布も広いことがわかった。また、 45°C の保存安定性評価では、7日間で分離現象が見られた。

〔実施例2〕

メチルフェニルポリシロキサン30%、ジフェニルポリシロキサン10%、ステアリルアルコール5%及びポリオキシエチレン(30モル)硬化ヒマシ油3%を混合して 60°C で溶解後、適量の

香料と防腐剤を添加して油相を調製した。この油相を 30°C に調節した後、攪拌下で徐々にジプロピレングリコール15%を添加し、半透明なジプロピレングリコール/油型エマルジョンを調製した。次いで、このエマルジョン溶液に攪拌下で 30°C のイオン交換水を徐々に添加し、転相させて水中油型エマルジョンを得た。

得られたエマルジョンの平均粒子径は 0.6μ 、粒度分布は $0.3\sim 0.9\mu$ であり、極めて微細かつ均一であった。また、 45°C の保存安定性評価では、30日間放置しても全く変化せず、安定なエマルジョンであることが確認された。

〔実施例3〕

ポリオキシエチレン(10モル)モノステアレート2.0%を1,3-ブチレングリコール10%に溶解した後、温度を 60°C に調節し、1,3-ブチレングリコール相を調製した。

一方、流動パラフィン20%、パラフィンワックス5%、イソプロピルパルミテート5%、セトステアリルアルコール5%、ポリオキシエチレン

(7.5モル)硬化ヒマシ油2.0%、適量の防腐剤を混合し、 60°C で溶解して油相を調製した。

この油相に攪拌下、徐々に上記1,3-ブチレングリコール相を添加し、半透明な1,3-ブチレングリコール/油型エマルジョンを調製した。次いで、このエマルジョン溶液に攪拌下、徐々に 60°C のイオン交換水を添加し、転相させて水中油型エマルジョンとした後、冷却し、 45°C となったところで適量の香料を添加し、更に 25°C まで冷却して乳化物を得た。

この乳化物のエマルジョン平均粒子径は 0.4μ 、粒度分布は $0.2\sim 0.7\mu$ であり、極めて微細かつ均一であった。また、 45°C の保存安定性評価でも30日間放置しても全く変化せず、安定なエマルジョンであることが確認された。

出願人 ライオン株式会社
代理人 弁理士 小島 隆 司